

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

願 年 月 日
Date of Application:

1999年11月16日

願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第324972号

願 人
Applicant(s):

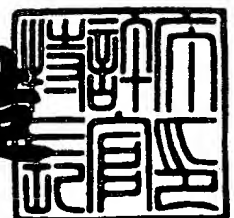
三菱製紙株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3094527

【書類名】 特許願

【整理番号】 05P2981-01

【提出日】 平成11年11月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/07

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 椿井 靖雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 鈴木 重芳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 栗生 貞夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 丸山 利仁

【特許出願人】

【識別番号】 000005980

【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【代表者】 恩田 怡彦

【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005289

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 親水性コロイド層の剥離方法、製版方法および現像装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性コロイド層の剥離方法であって、剥離手段として、液体に接触してから 0.1 秒後の吸液量が、同じく 0.2 秒後の吸液量の 60% 以上である材料を用いることを特徴とする親水性コロイド層の剥離方法。

【請求項 2】 親水性コロイド層の剥離方法であって、剥離手段として、液体に接触してから 0.1 秒後の吸液量が 1 平方メートル当たり 10 ml 以上の材料を用いることを特徴とする親水性コロイド層の剥離方法。

【請求項 3】 親水性コロイド層の剥離方法であって、剥離手段として、支持体上に微粒子を分散した空隙層を有する材料を用いることを特徴とする親水性コロイド層の剥離方法。

【請求項 4】 陽極酸化されたアルミニウム支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有する銀錯塩拡散転写法を利用する平版印刷版に現像液を塗布する工程および少なくともハロゲン化銀乳剤層を請求項 1、2 または 3 記載の剥離手段で剥離する工程を含む製版方法。

【請求項 5】 感光材料の感光面に現像液を塗布する手段および、感光面に請求項 1、2 または 3 記載の材料をロール状で接触させて剥離する手段を有することを特徴とする現像装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀乳剤層等の親水性コロイド層をウォッシュ・オフ（WASH・OFF）、すなわち水洗処理で除去する工程の代わりに用いられる剥離手段に関し、特にアルミニウム板を支持体とする、銀錯塩拡散転写法を利用したアルミニウム平版印刷版の製版方法に好適に用いられる剥離手段に関する。

【0002】

【従来の技術】

銀錯塩拡散転写法（DTR 法）を用いた平版印刷版については、フォーカル・

プレス、ロンドン ニューヨーク（1972年）発行、アンドレ ロット及びエディス ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセス」、第101頁～第130頁に幾つかの例が記載されている。

【0003】

DTR法を用いた平版印刷版には、転写材料と受像材料を別々にしたツーシートタイプ、あるいはそれらを一枚の支持体上に設けたモノシートタイプの二方式が知られており、前者については例えば特開昭57-158844号公報に、後者については例えば特公昭48-30562号、同51-15765号、特開昭51-111103号、同52-150105号などの各公報に詳しく記載されている。

【0004】

アルミニウム板を支持体とする、銀錯塩拡散転写法を利用したモノシートタイプの平版印刷版（以降、アルミニウム平版印刷版と称す）は、特開昭57-118244号、同57-158844号、同63-260491号、特開平3-116151号、同4-282295号、米国特許第4,567,131号、同第5,427,889号等の公報に詳しく記載されている。

【0005】

前記アルミニウム平版印刷版は、粗面化され陽極酸化されたアルミニウム支持体上に物理現像核を担持し、その上に実質的に硬化されていないハロゲン化銀乳剤層を設けた基本構成からなっている。このアルミニウム平版印刷版の一般的な製版方法は、露光後、現像処理、水洗処理（ウォッシュオフ：ハロゲン化銀乳剤層の除去）、仕上げ処理の工程からなっている。

【0006】

詳細には、現像処理によって物理現像核上に金属銀画像部が形成され、次の水洗処理によってハロゲン化銀乳剤層が除去されてアルミニウム支持体上に金属銀画像部（以降、銀画像部と称す）が露出する。同時に陽極酸化されたアルミニウム表面自身が非画像部として露出する。

【0007】

露出した銀画像部及び非画像部には、その保護のためにアラビアゴム、デキス

トリン、カルボキシメチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸等の保護コロイドを含有する仕上げ液の処理、所謂ガム引きと云われる処理が施される。この仕上げ液は、定着液やフィニッシング液とも称され、銀画像部を親油性にする化合物（例えば、メルカプト基またチオン基を有する含窒素複素環化合物）を含有することも一般的である。

【0008】

上記のアルミニウム平版印刷版は、フィルムやRC紙等のフレキシブル支持体上に順に下塗層、ハロゲン化銀乳剤層および物理現像核層を設けた平版印刷版に比べて、耐刷力に優れた印刷版が得られ易いという利点を有している反面、種々の問題を抱えている。

【0009】

問題の1つは、ハロゲン化銀乳剤層等を水洗液で除去することは、ゼラチンや銀等を含む大量の水洗液の廃棄処理が必要であり、環境上および経済上の大きな問題となっている。

【0010】

この問題を解決するために、特開平3-116151号公報、同平4-318553号公報には、剥離シートを密着して乳剤層を剥離することが提案されており、具体的には支持体上にゼラチン層あるいはマット剤を含有する硬化したゼラチン層を塗布した剥離シートが示されている。しかしながら、この具体例の剥離シートは、剥離までの長い密着時間を必要とするばかりか、広い面積の平版印刷版の全面に亘って均一、完全な剥離ができない等の欠点を有しているものであった。前者の長い密着時間は製版装置内で連続した処理を施す際に障害となる。

【0011】

別の問題は、現像液の廃液量が多いことである。即ち、アルミニウム平版印刷版は、ハイドロキノン等の現像主薬を含む現像液が使用されるが、この現像液では比較的多量の現像液を強制的に補充する必要があり、従って、現像タンクからは過剰の現像液がオーバーフローにより排出、廃棄されている。結果としてアルミニウム平版印刷版の単位面積あたりに使用する現像液量は、フレキシブル支持体の平版印刷版に比べて多くなってしまう。しかも、所定のランニング処理期間

が経てば現像タンクの現像液は新液に入れ替える必要があり、このような多量の現像液を廃液として廃棄しなければならないことは、やはり環境上および経済上の大きな問題である。

【 0 0 1 2 】

更なる別の問題は、陽極酸化されたアルミニウム支持体の酸化アルミニウム層が高 pH 現像液の作用で溶解されるため、現像条件の変化が D T R 現像銀の形成に影響を与え、良好な印刷特性の平版印刷版を安定に製版し難いという問題がある。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の第 1 の目的は、ゼラチン・ハロゲン化銀乳剤層等の親水性コロイド層を均一、完全に、かつ短時間に剥離することができる剥離手段を提供することである。本発明の別の目的は、水洗液を用いることなく（水洗液の廃液がなく）均一、完全に、かつ短時間に親水性コロイド層の剥離ができ、しかも現像液の廃液を実質的に零もしくは大幅に低減できて環境上の問題がなく、印刷特性に優れたアルミニウム平版印刷版を安定的に、且つ安価に製版できる方法および現像装置を提供することである。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、親水性コロイド層を剥離手段で密着して剥離する工程に用いられる当該剥離手段として、短時間での速い吸液速度の材料、また短時間での高い吸液容量の材料を用いることにより達成された。

【 0 0 1 5 】

本発明の剥離手段は、支持体上にシリカ、アルミナ等の微粒子を分散した空隙層を有する材料である。また本発明の剥離手段は、液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が、同じく 0. 2 秒後の吸液量の 6 0 % 以上であるような速い吸液速度を持つ特性の材料である。更にまた本発明の剥離手段は、液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が 1 平方メートル当たり 1 0 m l 以上の高い吸液容量を持つ特性の材料である。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の剥離手段を用いた製版方法の好ましい具体例は、現像液の塗布手段および上述の剥離シートを少なくとも有している製版装置を用い、陽極酸化されたアルミニウム支持体上に少なくともハロゲン化銀乳剤層を有する銀錯塩拡散転写法を利用する平版印刷版の版面上に現像に必要な量の現像液が塗布される。続いて現像が終了した時点で、版面に当該剥離シートを接触させ、乳剤層等の親水性コロイド層がアルミニウム支持体から短時間で均一、完全に除去される。

【 0 0 1 7 】

本発明は、推論に拘泥されるものではないが、次のような作用機構に基いているものと考えられる。即ち、現像されたアルミニウム平版印刷版の親水性コロイド層および版面上には現像液が保持されており、本発明の剥離手段を密着すると、当該剥離手段は該印刷版の上側から現像液を急速に、また大量に吸収して密着する。この後、親水性コロイド層が支持体から剥離されるには、当該剥離手段と版面との密着力が、親水性コロイド層と支持体との密着力より大きいことが必要で、従って該印刷版の親水性コロイド層の下側（支持体に近い側）の現像液が余り吸収されない（すなわち上側に比べて下側の方が現像液濃度が高い、換言すれば層中で現像液の濃度勾配がある）間に剥離を開始すると、親水性コロイド層は支持体から均一、完全に剥離されるものと推測される。

【 0 0 1 8 】

以下、アルミニウム平版印刷版の製版方法を中心に本発明を更に詳しく説明する。本発明に用いられる平版印刷版は、一般的に、アルミニウム支持体上に順に物理現像核層及びハロゲン化銀乳剤層を少なくとも有している。アルミニウム支持体は、粗面化され陽極酸化されたアルミニウム板であり、1平方メートル当り1.0g以上、好ましくは1.5g～5gの多孔質酸化アルミニウムを有するものが用いられる。

【 0 0 1 9 】

本発明で用いられる物理現像核層の物理現像核としては、公知の銀錯塩拡散転写法に用いられるものでよく、例えば金、銀等のコロイド、パラジウム、亜鉛等

の水溶性塩と硫化物を混合した金属硫化物などが使用できる。場合によっては物理現像核は使用しなくてもよいことが知られている。保護コロイドとして各種親水性コロイドを用いることもできる。これらの詳細及び製法については、例えば、特公昭48-30562号、特開昭48-55402号、同53-21602号、フォーカル・プレス、ロンドン ニューヨーク（1972年）発行、アンドレ・ロット及びエディス・ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセス」を参照し得る。

【0020】

ハロゲン化銀乳剤は、一般に用いられる塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩臭化銀、塩ヨウ臭化銀、ヨウ臭化銀等から選択されるが、塩化銀主体（塩化銀50モル%以上のものを意味する）が好ましい。また乳剤のタイプとしてはネガ型、ポジ型のいずれでもよい。これらのハロゲン化銀乳剤は必要に応じて化学増感あるいはスペクトル増感することができる。

【0021】

ハロゲン化銀乳剤層には、必要に応じてアニオン、カチオン、ベタイン、ノニオン系の各種界面活性剤、メルカプトテトラゾール等のカブリ防止剤、エチレンジアミンテトラアセテート等のキレート剤、ハイドロキノン、3-ピラソリジノン類等の現像主薬を含有させてもよい。

【0022】

ハロゲン化銀乳剤層の親水性コロイドとしてはゼラチンが用いられる。ゼラチンには酸処理ゼラチン、アルカリ処理ゼラチン等各種ゼラチンを用いることができる。また、それらの修飾ゼラチン（例えばフタル化ゼラチン、アミド化ゼラチンなど）も用いることができる。また、更にポリビニルピロリドン、各種でんぷん、アルブミン、ポリビニルアルコール、アラビアガム、ヒドロキシエチルセルロース、等の親水性コロイドを含有させることができる。親水性コロイド層は、実質的に硬膜剤を含まない親水性コロイド層を用いることが望ましい。

【0023】

本発明において、物理現像核層とハロゲン化銀乳剤層の間に、特開平3-116151号公報記載の水膨潤性中間層、同平4-282295号公報に記載の疎

水性重合体ビーズを含有する中間層を設けてもよい。またハロゲン化銀乳剤層の上に、特開平5-265216号、同平5-303206号、同平5-313373号、同平10-69070号公報等に記載の保護層を設けてもよい。

【0024】

本発明に用いられる現像液には、現像主薬、例えばハイドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3ピラゾリジノン及びその誘導体等の3-ピラゾリジノン類、アルカリ性物質、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第3磷酸ナトリウム、あるいはアミン化合物、保恒剤、例えば亜硫酸ナトリウム、粘稠剤、例えばカルボキシメチルセルロース、カブリ防止剤、例えば臭化カリウム、現像変成剤、例えばポリオキシアルキレン化合物、キレート剤、例えばエチレンジアミン4酢酸、ハロゲン化銀溶剤、例えばチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩、2-メルカプト安息香酸及びその誘導体、ウラシルのような環状イミド類、アルカノールアミン、ジアミン、メソイオン性化合物、チオエーテル類等が挙げられる。現像液のpHは11~14、とくにpH12~13.5であることが好ましい。

【0025】

現像液には、更に銀画像部を親油性にする化合物（親油化剤）を含有させるのが好ましい。親油化剤としては、フォーカル・プレス、ロンドン ニューヨーク（1972年）発行、アンドレ ロット及びエディス ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセス」、105、106ページに記載されている化合物が挙げられる。例えばメルカプト基またはチオン基を有する化合物、4級アンモニウム化合物等があり、本発明においてはメルカプト基またはチオン基を有する化合物が好ましく用いられる。特に好ましくは、メルカプト基またはチオン基を有する含窒素複素環化合物であり、特公昭48-29723号、特開昭58-127928号等に記載されている化合物が使用できる。

【0026】

本発明における現像方式は、塗布現像、例えば特開昭48-76603号、特開平5-289343号、同平6-27680号、同平6-27682号、同平

10-62952号、同平10-62951号等の現像液の塗布装置を用いることが好ましい。図1に示すような、狭いスリットから現像液を塗布する装置が好ましい。しかしながら本発明は、塗布現像が好ましいが、塗布現像に限定されず、従来の浸漬現像であってもよいことは明らかであろう。

【0027】

アルミニウム平版印刷版は、ゼラチン・ハロゲン化銀乳剤層が実質的に硬化されていないため、現像液の吸液量が比較的多くなるが、現像液の廃液量を実質的に零にして、且つゼラチン・ハロゲン化銀乳剤層等の親水性コロイド層を短時間に効率よく剥離するためには、剥離シートを密着したときの平版印刷版の親水性コロイド1g当たりの現像液量は約50ml以下、とくに約10ml～約40mlであることが好ましい。

【0028】

平版印刷版の構成あるいは現像液の組成等によっては必要に応じて、剥離工程前に、版面上に存在する現像液をスキージ手段（絞りローラ）で絞り取ることができる。

【0029】

現像液の温度は約15℃～約40℃の範囲が好ましく、現像時間は5秒～40秒の範囲で変化できる。これらの条件はアルミニウム平版印刷版の構成、現像液の組成等によって適宜決定することができる。

【0030】

本発明においては、現像に必要な現像液が塗布されるだけであるから、現像液により溶解して減少する酸化アルミニウムの量を少なく、例えば1平方メートル当たり0.6g以下、好ましくは0.5g以下の減少量にすることができ、耐刷力に優れたアルミニウム平版印刷版を得ることが出来る。

【0031】

現像が終了した時点で、版面上に、前述した剥離手段が適用される。アルミニウム平版印刷版の製版方法においては、現像後に乳剤層等を除去する剥離工程は、アルミニウム板にゼラチン等の親水性コロイドが残留していると、インキ受性、耐刷力等が悪くなるため、アルミニウム平版印刷版の印刷性能にとって極め

て重要な工程となる。

【 0 0 3 2 】

本発明者等は、上記の剥離シートについて、鋭意検討した結果、短時間の吸液速度、更にまた短時間の吸液容量が重要であるという驚くべき事実を見出した。本明細書において、剥離手段の吸液量とは、剥離される親水性コロイド層中およびその上面に保持されている液体の吸液量であり、アルミニウム平版印刷版においては好ましくは現像液の吸液量を意味するが、必要により現像の後（剥離の前）に湿潤もしくは中和の目的で適用してもよい、水もしくは酸性水溶液と現像液の混合液であることもできる。

【 0 0 3 3 】

本発明の剥離手段は、液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が、同じく 0. 2 秒後の吸液量の 6 0 % 以上であるような速い吸液速度を持つ特性の材料であり、特にその割合が 7 0 % ~ 1 0 0 % である材料が好ましい。更に本発明の剥離手段は、好ましくは前記の吸液速度特性に加えて、液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が 1 平方メートル当たり 1 0 m l 以上、好ましくは 1 5 m l 以上、特に好ましくは 2 0 m l 以上（上限には制限はないが、8 0 m l 程度まで）の材料である。後者の吸液容量は、親水性コロイド層の保持する液体の量にも依存し、1 平方メートル当たり約 2 0 m l 以上の現像液を塗布するアルミニウム平版印刷版の製版において特に好ましい特性であると言える。本発明の吸液量は、例えばブリストー法による測定器（例えば動的走査吸液計）で測定することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明の剥離手段は、上述した特性を有していれば制限されないが、特に好ましい具体例は、支持体上に微粒子をバインダーで分散した空隙層を有する材料である。微粒子としては、無機および有機の微粒子が使用でき、例えば、軟質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロサイト、炭酸マグネシウム、

水酸化マグネシウム等の無機微粒子、さらにはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の有機微粒子が挙げられる。

【0035】

微粒子の平均粒径は、一次粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下が一般的であり、下限は数 nm の一次粒子径であることが出来る。

【0036】

微粒子の塗布量は、1 平方メートル当たり $3\ \text{g}$ 以上、特に $5\ \text{g}$ 以上が好ましく、上限は $30\ \text{g}$ 位までである。

【0037】

微粒子を分散するバインダーとしては、公知の各種親水性バインダーを用いることができる。例えば、ゼラチン及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸及びその塩、寒天、カラギーナン、キサンテンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアゴム、ポリアルキレンオキサイド系共重合ポリマー、水溶性ポリビニルブチラール、スルホン酸基を有するビニルモノマーの単独または共重合体等を挙げることができる。

【0038】

上記したバインダーは、微粒子に対して小さい比率で用いる方が吸液速度の速い空隙層を得られる点で好ましい。微粒子とバインダーの重量比は、通常 $100:90\sim 100:0.5$ の範囲が好ましい。

【0039】

上記バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第 3,288,775 号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第 3,635,718 号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第 2,732,316 号記載の如き N-メチロール化合物、米国特許第 3,103

、437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせる用いることができる。

【0040】

微粒子空隙層を塗布するには、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいはベタイン系の少なくとも1種の界面活性剤を添加することが好ましい。

【0041】

空隙層は1層でもよく、2層以上であってもよい。あるいは空隙層の下側に非空隙ポリマー層を設けていてもよい。

【0042】

剥離シートの支持体としては、透明あるいは不透明な支持体のいずれであってもよい。例えば、上質紙、中質紙、スーパーカレンダー処理紙、片艶原紙、トレーシングペーパー等の非塗工紙、アート紙、コート紙、計量コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の塗工紙、ポリエチレン等の樹脂を被覆した紙、不織布、布、さらにはポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、セロファン、アルミ箔、さらにこれらの複合支持体等の任意のものが使用できる。

【0043】

支持体の厚みに制限はなく、10～500ミクロン、好ましくは30～300ミクロンの範囲で使用することができる。

【0044】

剥離シートは、平版印刷版と略同サイズのシート状のものでもよいが、製版装置内で連続した処理を行うためには、図1に示されるような、長尺ロール状のものが好ましい。長尺ロールは、元巻きローラから送られて版面に接触密着し、巻き取りローラで巻き取られる。

【0045】

本発明においては、剥離手段を適用してから親水性コロイド層を剥離するまでの時間は制限されないが、密着時間が十数秒～数十秒と余りに長いと剥離シートの塗布層が逆に剥離されるという現象が生じることがあるので、上記の長尺ロール状の場合は約5秒以内、好ましくは3秒以内、特に1秒以内の密着時間で剥離することが好ましい。

【0046】

剥離工程の後または前に、現像の進行を停止させる中和安定化处理等を施してもよく、中和液には前記の親油化剤を含有させてもよい。中和液を用いる場合は、塗布装置で必要量を施して、出来る限り廃液を出さないことが望ましい。

【0047】

アルミニウム平版印刷版面に露出した銀画像部及び非画像部は、各々の親油性及び親水性を高めるため、及び版面の保護のために、仕上げ液による処理が施される。本発明においては、仕上げ液も塗布装置を用いて施すことが好ましい。仕上げ液には、非画像部の陽極酸化層の保護及び親水性向上のために、アラビヤガム、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸のプロピレングリコールエステル、ヒドロキシエチル澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルアルコール等の保護コロイドを含有することが好ましい。また、画像部の親油性を更に向上させるために、前記の親油化剤や酵素を含有することが好ましい。

【0048】

本発明の剥離手段は、アルミニウム平版印刷版に限らず、例えば特開昭56-25739号等に記載の平版印刷版のハロゲン化銀乳剤層を除去する場合などにも適用することができる。

【0049】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明する。

実施例1

アルミニウム支持体の電解粗面化处理及び陽極酸化は米国特許第5,427,

889号公報に記載の方法に従って、平均直径約 $5\mu\text{m}$ のプラート上に直径 $0.03\sim 0.30\mu\text{m}$ のピットを $100\mu\text{m}^2$ 当たり約5,600個有し、かつこれらのピットの平均直径が $0.08\mu\text{m}$ である厚さ 0.30mm のアルミニウム板を得た。このアルミ板は粗面化処理後に陽極酸化したものであり、1平方メートル当たり 2.5g の多孔質な酸化アルミニウムを有し、平均粗さ(Ra)は $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ であった。

【0050】

このアルミニウム支持体に硫化パラジウム核液を塗布し、その後乾燥した。物理現像核層に含まれる核量は $3\text{mg}/\text{m}^2$ であった。

【0051】

ハロゲン化銀乳剤の調製は、保護コロイドとしてアルカリ処理ゼラチンを用い、コントロールダブルジェット法で平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムを銀1モル当たり 0.006 ミリモルドープさせた臭化銀15モル%、ヨウ化銀0.4モル%の塩ヨウ臭化銀乳剤を調製した。その後、この乳剤をフロキュレーションさせ、洗浄した。さらにこの乳剤に硫黄金増感を施した後、安定剤を添加し、赤感性増感色素を銀1g当たり 3mg 用いて分光増感した。

【0052】

このようにして作成したハロゲン化銀乳剤に界面活性剤を加えて塗布液を作成した。この乳剤層塗布液を前記物理現像核が塗布されたアルミニウム支持体上に1平方メートル当たり銀量およびゼラチン量が共に 2g になるように塗布乾燥して平版印刷材料を得た。

【0053】

上記平版印刷材料(菊半サイズ)を 633nm の赤色LDレーザーを光源とする出力機で画像出力し、次に図1に示す製版用プロセッサで製版して平版印刷版を作成した。

【0054】

現像液、中和液及び仕上げ液の組成を下記に示す。

<現像液>

水酸化ナトリウム	2 5 g
ポリスチレンスルホン酸と無水マレイン酸共重合体 (平均分子量 5 0 万)	1 0 g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	2 g
無水亜硫酸ナトリウム	1 0 0 g
モノメチルエタノールアミン	5 0 g
2-メルカプト-5-nヘプチル-オキサジアゾール	0. 5 g
チオ硫酸ナトリウム (5 水塩)	8 g
ハイドロキノン	1 5 g
1-フェニル-3ピラゾリジノン	3 g

全量を 1 0 0 0 m l とする。

p H (2 5 ℃) = 1 3. 1

【 0 0 5 5 】

<中和液>

2-メルカプト-5-nヘプチル-オキサジアゾール	0. 5 g
モノエタノールアミン	1 3 g
重亜硫酸ナトリウム	1 0 g
第 1 燐酸カリウム	4 0 g

全量を 1 0 0 0 m l とする。

p H = 6. 0

【 0 0 5 6 】

<仕上げ液>

燐酸	0. 5 g
モノエタノールアミン	5. 0 g
2-メルカプト-5-nヘプチル-オキサジアゾール	0. 5 g
ポリグリセロール (6 量体)	5 0 g

全量を 1 0 0 0 m l とする。

p H = 7. 2

【 0 0 5 7 】

現像液は塗布装置（１）により、平版印刷材料（P）１平方メートル当たり 70 ml となるように塗布した。現像液の温度は 23℃ である。現像液を塗布してから 15 秒後に、剥離シートの元巻きローラを動かして、ロール状剥離シート（２）を圧着ローラ（３）で版面に密着させ、乳剤膜を剥離した。スキージーローラ（４）は使用していない。剥離シートは、以下の種類の材料を用いた。

【 0 0 5 8 】

剥離シート A：平均粒径 7 nm の乾式法シリカ 100 重量部とポリビニルアルコール 40 重量部の割合で分散した水溶液を、ポリビニルアルコール 6 g/m² の量になるようにポリエチレン樹脂被覆紙に塗布した空隙層を有する材料。

剥離シート B：ゼラチンとポリビニルピロリドン重量比 1：1 の水溶液を、ポリマー固形分 6 g/m² の量になるようにポリエチレン樹脂被覆紙に塗布した材料。

剥離シート C：平均粒径 5 μm のシリカ粒子をゼラチンに対して 5 重量% 含有する硬化したゼラチン層をゼラチン 3 g/m² の量になるようにポリエチレン樹脂被覆紙に塗布した材料。

【 0 0 5 9 】

動的走査吸液計を用いた測定において、剥離シート A は、上記現像液を接触させてから 0.1 秒後の吸液量が 36 ml/m²、同じく 0.2 秒後の吸液量が 43 ml/m² の吸液特性を有しており、剥離シート B は、上記現像液を接触させてから 0.1 秒後の吸液量が 6 ml/m²、同じく 0.2 秒後の吸液量が 13 ml/m² の吸液特性を有しており、剥離シート C は、上記現像液を接触させてから 0.1 秒後の吸液量が 4 ml/m²、同じく 0.2 秒後の吸液量が 9 ml/m² の吸液特性を有している。

【 0 0 6 0 】

剥離シート A は、瞬間的な密着時間（版の搬送速度により異なるが、約 0.1 ～ 約 0.3 秒程度）であるにもかかわらず、乳剤膜はロール状剥離紙の塗布層にすべて転写し、現像液の廃液は生じなかった。一方、剥離シート B 及び C は、全く乳剤膜の剥離はできなかった。

【 0 0 6 1 】

剥離シートAを用いて剥離された平版印刷版は、続いて現像装置と同じ塗布装置を用いて中和液および仕上げ液を順次塗布した。中和液塗布装置と仕上げ液塗布装置の間、ならびに仕上げ液塗布装置の後には、図示しない乾燥装置がそれぞれ配置され、中和液ならびに仕上げ液を乾燥するようになっている。中和液および仕上げ液の塗布量はいずれも平版印刷版1平方メートル当たり20mlとした。

【0062】

かくして現像工程から仕上げ工程までの間、実質的に廃液を出すことなく製版することができた。この製版された平版印刷版について、印刷機ハイデルベルグTOK (Heidelberg社製オフセット印刷機の商標)、インキ(大日本インキ(株)社製のニューチャンピオン墨H)及び市販のPS版用給湿液を用いて印刷を行った。インキ受理性に優れ、10万枚以上の高耐刷力を有する平版印刷版であった。

【0063】

実施例2

剥離シートとして、以下の材料を用いる以外は実施例1に従った。

剥離シートD：紙の片側にポリエチレン樹脂を被覆した支持体の紙面側に、平均粒径7nmの乾式法シリカ100重量部とポリビニルアルコール30重量部の割合で分散した水溶液を、ポリビニルアルコール6g/m²の量になるように塗布した空隙層を有する材料。

剥離シートE：秤量60g/m²の合成紙支持体に、アルミナゾル100重量部とポリビニルアルコール5重量部からなる塗布液を固形分10g/m²となるように塗布して空隙層を有する材料。

【0064】

動的走査吸液計を用いた測定において、剥離シートDは、上記現像液を接触させてから0.1秒後の吸液量が44ml/m²、同じく0.2秒後の吸液量が53ml/m²の吸液特性を有しており、剥離シートEは、上記現像液を接触させてから0.1秒後の吸液量が19ml/m²、同じく0.2秒後の吸液量が27ml/m²の吸液特性を有している。

【0065】

剥離シートD及びEはいずれも、乳剤層の剥離性能および印刷性能ともに、剥離シートAと同様に良好であった。また現像液の廃液も生じなかった。

【0066】

実施例3

実施例1の剥離シートAにおいて、シリカ層の塗布量を変化して、次の吸液特性の剥離シートF～Gを作成した。剥離シートFは、現像液を接触させてから0.1秒後/0.2秒後の1平方メートル当たりの吸液量(ml)がそれぞれ22ml/28mlであり、同様に剥離シートGは13ml/18ml、剥離シートHは7ml/11mlであった。

【0067】

実施例1に従って製版、印刷した結果、剥離シートFおよびGは、剥離性能および印刷性能ともに剥離シートAと同様に良好な結果を示したが、剥離シートHは剥離が若干悪い結果であった。しかし、スキージーローラ(4)を作動させて、版面の現像液を少量だけスキージして製版すると、剥離シートHを用いても剥離性能および印刷性能ともに良好な結果を得ることができた。

【0068】

【発明の効果】

短時間の速い吸液速度の剥離手段を用いることにより、親水性コロイド層が均一、完全に剥離することができ、また塗布現像においては現像液の廃棄量を実質的に零にすることができ、乳剤層等の剥離が効率的に行われて簡便に廃棄処理することができ、かつ印刷特性に優れたアルミニウム平版印刷版が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の製版方法に用いられる製版装置の1例を示す断面概略図。

【符号の説明】

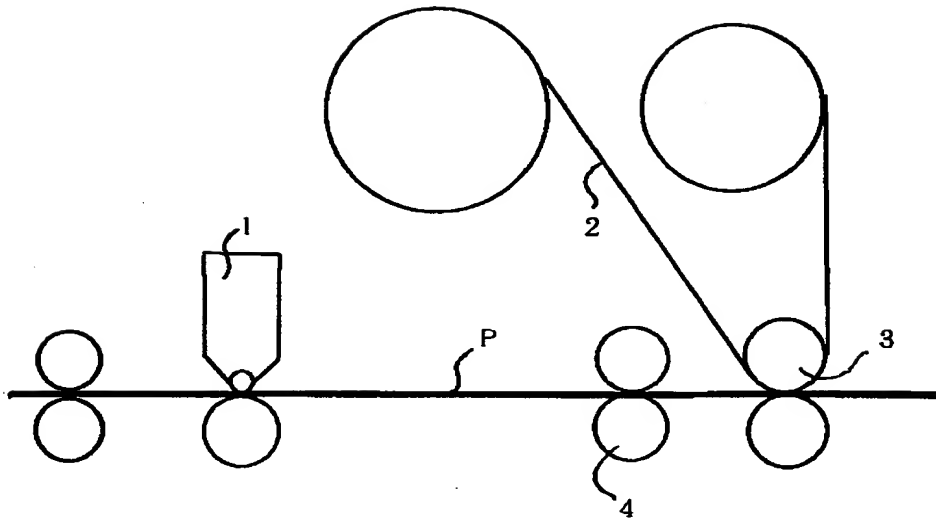
- 1 現像液塗布装置
- 2 ロール状剥離紙
- 3 圧着ローラ

特平 1 1 - 3 2 4 9 7 2

4 スキージローラ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】ゼラチン・ハロゲン化銀乳剤層等の親水性コロイド層を均一、完全に、かつ短時間に剥離することができる剥離手段を提供することであり、また水洗液を用いることなく、しかも現像液の廃液を実質的に零にできて環境上の問題がなく、印刷特性に優れたアルミニウム平版印刷版を安定的に、且つ安価に製版できる方法を提供する。

【解決手段】親水性コロイド層の剥離手段として、液体に接触してから0.1秒後の吸液量が、同じく0.2秒後の吸液量の60%以上である材料を用いる。また、液体に接触してから0.1秒後の吸液量が1平方メートル当たり10ml以上の吸液容量を持つ材料を用いる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 8 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号
氏 名	三菱製紙株式会社